

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-92439

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月10日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 4/86

H 0 1 M 4/86

M

8/02

8/02

B

P

審査請求 未請求 請求項の数21 F D (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平9-246048

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月27日

(31) 優先権主張番号 6 9 7 5 8 3

(32) 優先日 1996年8月27日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 591141898

ザ・リサーチ・ファンデーション・オブ・
ステート・ユニバーシティ・オブ・ニュー
ヨーク

THE RESEARCH FOUNDA
TION OF STATE UNIVE
RSITY OF NEW YORK

アメリカ合衆国ニューヨーク州12201-
0009, アルバニー, ビー・オー・ボックス
9

(74) 代理人 弁理士 社本 一夫 (外5名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエーテルスルホンカーボンプレンドを基礎としたガス拡散電極

(57) 【要約】

【課題】 燃料電池に使用するためのガス拡散電極を提供すること。

【解決手段】 多孔性カーボンマトリックスから構成されている異方性ガス拡散層および触媒カーボン粒子と熱可塑性ポリマーとを含有する凝固した「インク」懸濁物から製造されている触媒層を含む燃料電池用の電気触媒ガス拡散電極であって、前記多孔性カーボンマトリックスじゅうをカーボン粒子とポリエーテルスルホンとが、当該マトリックスがガスの流れに対して横方向に均質な多孔性でありしかもガスの流れの方向に非対称にガスに対して多孔性であるように分布されており、前記ガス拡散層の多孔率がガスの流れの方向に向かって低下しており、当該ガス拡散層の厚さは約50 μ m～約300 μ mであり、そして、前記触媒層が前記ガス拡散層の小多孔率表面を被覆し、当該触媒層が約7 μ m～約50 μ mの厚さであり且つ金属触媒を約0.2mg/cm²～約0.5mg/cm²有する、前記電極。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔性カーボンマトリックスから構成されている異方性ガス拡散層および触媒カーボン粒子と熱可塑性ポリマーとを含有する凝固した「インク」懸濁物から製造されている触媒層を含む燃料電池用の電気触媒ガス拡散電極であって、前記多孔性カーボンマトリックスじゅうをカーボン粒子とポリエーテルスルホンとが、当該マトリックスがガスの流れに対して横方向に均質に多孔性になっておりしかもガスの流れの方向に非対称にガスが浸透し得る多孔性であるように分布されており、前記ガス拡散層の多孔率がガスの流れの方向に向かって低下しており、当該ガス拡散層の厚さは約50 μ m～約300 μ mであり、そして、前記触媒層が前記ガス拡散層の小多孔率表面を被覆し、当該触媒層が約7 μ m～約50 μ mの厚さであり且つ金属触媒を約0.2mg/cm²～約0.5mg/cm²有する、前記電極。

【請求項2】 前記触媒層が約5～約25重量%の前記ポリエーテルスルホポリマーを含有し、残量が前記カーボン粒子である、請求項1に記載の電極。

【請求項3】 前記ガス拡散層が約20:80～約45:55のポリマー対カーボン比を有する、請求項1に記載の電極。

【請求項4】 前記カーボン粒子が活性炭、カーボンブラックおよびアセチレンブラックからなる群から選択され、該カーボン粒子のB. E. T. 表面積が約50m²/g～約2000m²/gである、請求項1に記載の電極。

【請求項5】 前記ガス拡散層がポリ(ビニルピロリドン)をさらに含有する、請求項1～4のいずれかに記載の電極。

【請求項6】 触媒層中の熱可塑性ポリマーがPVF₂、スルホン化ポリスルホン、スルホン化ポリエーテルスルホン、およびスルホン化ポリ(フエニレンオキシド)からなる群から選択される、請求項1に記載の電極。

【請求項7】 触媒カーボン粒子が、約200m²/g～約2000m²/gのB. E. T. 表面積を有する高表面積カーボンキャリアー粒子(carbon carrier particles)に接着されている触媒金属粒子を含む、請求項1に記載の電極。

【請求項8】 前記触媒金属粒子が前記カーボンキャリアー粒子上に均一に付着されている貴金属粒子を含み、当該貴金属が白金、パラジウム、ロジウムおよびイリジウムからなる群から選択され、前記カーボンキャリアー粒子の重量を基準に10～20%の量で存在する、請求項7に記載の電極。

【請求項9】 前記ガス拡散層の厚さが約75 μ m～約150 μ mである、請求項1に記載の電極。

【請求項10】 前記触媒層の厚さが7 μ m～10 μ mであり、白金触媒を0.15mg/cm²～0.5mg

/cm²有する、請求項1に記載の電極。

【請求項11】 前記触媒層が、5～30%PVF₂および70～95%カーボン粒子と混合した白金合金からなる、請求項1に記載の電極。

【請求項12】 燃料電池に使用するのに適したガス拡散電極の製造方法であって、

a. 多孔性カーボンマトリックスから構成されている異方性ガス拡散層を調製する工程、ここで、前記多孔性カーボンマトリックスじゅうをカーボン粒子とポリエーテルスルホンとが、当該マトリックスがガスの流れに対して横方向に均質に多孔性になっておりしかもガスの流れの方向に非対称にガスが浸透しうる多孔性であるように分布されており、前記ガス拡散層の多孔率がガスの流れの方向に向かって低下しており、当該ガス拡散層の厚さは約50 μ m～約300 μ mであり、当該拡散層を、

1) ドクターナイフを用いてカーボン支持体上にポリエーテルスルホンのための溶媒中に溶解したポリエーテルスルホンとカーボン粒子とのブレンドを流延してカーボン支持体上に一層のフィルムを形成し、2) ポリエーテルスルホンに対して非溶媒である凝固液中でフィルムを凝固し、そして3) 凝固溶媒を除去することにより調製し、そして

b. 前記ガス拡散層の小多孔率表面上に、触媒カーボン粒子と熱可塑性ポリマーを含有するインク懸濁物から構成されている触媒層を塗装する工程、ここで、前記懸濁物が0.5～2%の熱可塑性ポリマーを含み、当該熱可塑性ポリマーがポリエーテルスルホン、ポリ(ビニリデンフルオライド)およびスルホン化ポリスルホンからなる群から選択され、前記触媒層が前記ガス拡散層の小多孔率表面を被覆し、当該触媒層の厚さが約7 μ m～約50 μ mであり且つ金属触媒を約0.2mg/cm²～約0.5mg/cm²有する、前記方法。

【請求項13】 工程(a)(1)において、前記ガス拡散層が、N, N'-ジメチルホルムアミド中に5～25wt%のPESEFを含む溶液を用いて製造される、請求項12に記載の方法。

【請求項14】 工程(a)(1)において、前記カーボン粒子が活性炭、カーボンブラック、アセチレンブラックおよびそれらの混合物からなる群から選択され、B. E. T. 表面積が約50m²/g～2000m²/gである、請求項12に記載の方法。

【請求項15】 工程(a)(1)において、ポリエーテルスルホン用の溶媒中に溶解したポリエーテルスルホンとカーボン粒子とのブレンドを、ポリエーテルスルホンとカーボン粒子とを均質に混合するのに足る期間にわたって超音波処理をする、請求項14に記載の方法。

【請求項16】 (a)(1)において、ポリエーテルスルホンのための溶媒がN, N'-ジメチルホルムアミド、N, N'-ジメチルアセタミド、N-メチルピロリドンおよびジメチルスルホキシドからなる群から選択され

る、請求項14に記載の方法。

【請求項17】 工程(a)(2)において、前記ガス拡散層が、水、ヘキサン、エタノール、水/N、N'-ジメチルホルムアミド、水/エタノール、水/メタノール、水/イソプロパノール、テトラヒドロフランおよびそれらの混合物からなる群から選択される凝固液を使用して製造される、請求項12に記載の方法。

【請求項18】 工程(a)(2)において、前記凝固液の温度が周囲温度〜30℃である、請求項17に記載の方法。

【請求項19】 工程(b)において、触媒層が非イオン性界面活性剤を含有する、請求項12に記載の方法。

【請求項20】 15分〜2時間にわたって200℃〜300℃で最終電極を焼結する(c)工程をさらに含む、請求項12〜19のいずれかに記載の方法。

【請求項21】 工程(b)において、前記塗装をエブラッシュ塗装法により行う、請求項12に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体高分子電解質燃料電池に使用するためのガス拡散電極の製造、カーボンおよび白金金属電気触媒とブレンドしたポリエーテルスルホン(“PESE”)から構成されるガス拡散電極に関する。

【0002】

【従来技術】燃料電池は、化学反応のエネルギーの一部を直接直流電気エネルギーに変換する電気化学装置である。直流電気エネルギーへのエネルギーの直接変換はエネルギーを熱に変換する必要性をなくし、それにより、電気を発生させる慣用的な方法のカルノーサイクル効率の制限を避ける。したがって、カルノーサイクルの制限を受けることなく、燃料電池技術が伝統的な発電機(例えば、内燃機関)の燃料効率よりも2〜3倍高い効率の可能性を提供する。燃料電池のその他の利点に、静か、清浄(空気の汚染がない)および可動部の減少もしくは完全な除去がある。

【0003】典型的には、燃料電池は電極と呼ばれる2個の多孔性電気端子とこれらの電極の間に配置された電解質とを含有する。典型的な燃料電池の操作において、還元体ガスはガス拡散電極を透過して触媒層へ行き、そこで、還元体ガスは反応して2個のプロトンと2個の電子を形成する。これらのプロトンは電解質層(electrolyte layer)を介してカソードに移動する。電子は、電気力を生じる外部抵抗を介してアノードからカソードへ導かれる。酸化体はアノード電極を透過してカソード触媒層において電子と結合する。燃料電池反応体はそれらの電子受容体特性もしくは電子供与特性を基準にして酸化体と還元体に分類される。酸化体には純粋な酸素、酸素含有ガス(例えば、空気)およびハロゲン類

(例えば、塩素)等がある。還元体には、水素、一酸化炭素、天然ガス、メタン、エタン、ホルムアルデヒドおよびメタノール等がある。

【0004】燃料電池の電解質は、回路中のイオンの流れの通路を与える電極間の電気化学的連絡として作用し、一方、炭素もしくは金属から製造された電極は電気通路を与える。更に、電解質は、爆発性混合物の形成が起こる可能性のあるそれぞれの電極から離れた反応体の移動を防止する。使用できる電解質は、適切な程度まで反応体もしくは燃料電池の操作中に形成される反応生成物と直接反応してはならない。更に、電解質は、燃料電池の操作中に形成されるイオンの移動を可能にしなければならない。使用される電解質の例は、アルカリ金属ヒドロキシド類のような強塩基の水溶液、硫酸および塩酸のような酸の水溶液、海水のような水溶性塩電解質、溶融塩電解質ならびにイオン交換高分子膜である。

【0005】燃料電池の一つの型は高分子電解質(PEM)燃料電池であり、プロトン交換高分子膜を基礎とするものである。このPEM燃料電池は、電解質として作用する「イオン交換膜」である固体高分子膜を含有する。イオン交換膜は2個の「ガス拡散」電極(アノードおよびカソード)の間に挟まれ、それぞれの電極は一般に導電性材料により担持された金属触媒を含有する。これらのガス拡散電極はそれぞれ反応体ガス(還元体ガスおよび酸化体ガス)に露出される。電気化学反応は、両電極の内の一つ、電解質高分子膜および反応体ガス界面の2つの接合点(三相境界)の各々において起こる。

【0006】例えば、酸素が酸化体ガスであり且つ水素が還元体ガスであるとき、アノードに水素が供給され、カソードに酸素が供給される。このプロセスにおける全化学反応は： $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ である。電極の金属触媒部位で起こる電気化学反応は次のとおりである。

【0007】

【化1】

アノード反応： $2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$

カソード反応： $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$

燃料電池を操作している間、水素はアノードに浸透し、金属触媒と相互作用して電子とプロトンを生成する。電子は導電材料より電子経路および外部回路を経てカソードに導かれ、同時に、プロトンは高分子電解質によりイオン経路を経てカソードに移動する。同時に、酸素はカソードの触媒部位に浸透し、そこで、酸素は電子を得てプロトンと反応し水を得る。結論的に、PEM燃料電池反応の生成物は水と電気である。PEM燃料電池では、電流はイオン経路と電子経路とを同時に流れる。PEM燃料電池の効率、電流に対してイオンおよび電子抵抗率の双方を最小にする能力に大きく依存する。

【0008】ガス拡散電極は燃料電池において重要な役

割を果す。燃料電池操作中、燃料ガスは燃料電池電極と相互作用し、電極の触媒部位において不均質反応が起こる。これらの反応を受けさせるために、電極触媒は導電性炭素、電解質および燃料ガスとで接触しなければならない。したがって、電極は次の基準を満足しなければならない。すなわち、1) 反応部位に対してガスの拡散抵抗が低いこと；2) 電子伝導率が高いこと；3) 長期間の操作の間の機械的強度；4) 適切な親水性／疎水性バランス；および5) 安定性である。

【0009】燃料電池用のガス拡散電極はカーボンブラックおよびポリマー担体上に担持させた白金金属から慣用的に形成される。ポリマーはカーボンブラック粒子のためのバインダーとして作用し物理的結合性、すなわち、電極の機械的強度を保証する。炭素は電極の電子抵抗を可及的に少なくするために使用され、一方、白金は電気化学反応のための触媒として作用する。

【0010】燃料電池用の大部分のガス拡散電極はバインダーとしてポリテトラフルオロエチレン(“PTFE”)を使用する。このポリマーは熱安定性が高く、化学分解に対して抵抗性が強い。しかし、PTFEは公知のいずれの溶媒にも溶解しないため、懸濁液として使用しなければならない。これは、電極を製作するプロセスを複雑にする。より具体的には、PTFEをカーボンのためのバインダーとして使用するとき、電極の構造、電極の多孔度および孔寸法を制御するのが困難である。

【0011】燃料電池用のテフロン(登録商標)型のガス拡散電極は、PTFEとカーボンまたはグラファイト粉末とを混合し、シート状に圧縮することにより慣用的に製造されるが、このシートでPTFEはバインダーとして作用する。このシートを焼結温度、例えば、300℃～350℃に熱処理し、ここで、バインダーは部分的に分解し、ガスが通過しカーボンと相互作用できる多孔性マトリックスを作り出す。米国特許第4,847,173号明細書は、PTFEとその他のポリマー類とを組み合わせる混合するか、またはPTFEとその他のポリマー類の結合剤とを組み合わせる混合することによるカーボンおよびポリマーマトリックスの製造法を記載する。米国特許第3,899,354号明細書は、カーボン紙にPTFEおよびカーボンの混合物との懸濁物を電極マトリックスを形成する薄層が得られるまでスプレーし、次いで、このマトリックスを上述したような焼結温度まで加熱することによるカーボンおよびPTFEまたはその他のポリマーバインダーのマトリックスの別の製造法を記載する。

【0012】Proceeding, Int. Power Source Symposium(1990年)において、CabassoおよびManassenは燃料電池電極の別の製造法を記載する。ポリマーバインダーおよびカーボンを圧縮またはスプレーをしてマトリックスを形成し、次いで、マトリックスを焼結してガス拡

散層を形成する代わりに、炭素含有白金触媒をポリビニリデンフルオライド(PVF₂)溶液と混合し、キャストし、次いで、ジメチルホルムアミド(PVF₂を析出させる非溶媒)中に浸漬させる。Cabasso等は、多くのその他の可溶性ポリマーが、使用した燃料電池条件下、すなわち、200mA/cm²までの低い操作電流、相対的に低い操作温度(25℃～35℃)および大気圧よりも僅かに高い圧力の条件下で抵抗性があることも記載する。事実、殆どのポリマーは、膜の高い酸性性質、95℃までの高い操作温度のためおよびマトリックスを通過する数A/cm²までの電流のため分解する。

【0013】Cabasso等は、白金触媒をその中に含有する電極マトリックスの2種の製造法を報告した。その1方法では、白金触媒、カーボン、PVF₂および溶媒の混合物を含有する溶液をガラス板上に均質に流延することにより電極マトリックスを調製する。そうすることにより、白金触媒を電極マトリックスじゅうに均一に広げる。別の方法では、カーボン、白金触媒、ポリマーおよび溶媒の混合物の溶液をガラス板上に流延し、次いで、グラファイト布をフィルム混合物の上に注意深く載せ、その上に白金触媒を含まないカーボンポリマーの混合物をキャストする。これを水に浸し、そしてこれは一方にカーボンを他方にカーボンポリマー層を接着したカーボン触媒ポリマーの三層構造を有する。

【0014】過去数十年の殆どの研究は、ガス拡散電極中のカーボン支持体のためのバインダーとしてPTFEを使用し(テフロン(登録商標)型電極)、電極中に可及的に多くの量の触媒を使用することに焦点が当てられた。H₂/O₂燃料電池中のガス拡散電極の成分としてのカーボンとブレンドした白金担持カーボン/電極触媒-PTFE混合物の機能は周知である。白金担持カーボンPTFE混合物は、白金ブラック、または白金担持カーボンとPTFE粒子の水性コロイドの負電荷疎水性分散物とを(精密に)混合し、この混合物をカーボン布支持体上に付着させることにより一般に調製される(Report No. AFML-TR-77-68)。濡れ防止処理した薄い多孔性カーボン紙も、米国特許第3,912,538号明細書に開示されているように、カーボン布の代わりの支持体として使用してガス拡散電極を製造される。この電極は、燃料電池操作中の「フラッディング(flooding)」問題を解決する。

【0015】白金触媒の利用性を上昇させるために、数種の技術が開発されている。改良した電極構造を使用することによる触媒を10倍減少させる方法が、Los Alamos National Laboratory(Gothesfield等、J. Applied Electrochemistry, 第22巻、(1992年)第1頁) Los Alamos, New Mexico and Texas A&M University, College Station, Texa

s, Prototechからの電極を基礎にして開発された(米国特許第4,826,742号)。それらの方法では、 $0.4\text{mg}/\text{cm}^2$ Pt含有するPrototechにより製造された電極を、次いで、Ptでスパッタリング蒸着をして、電極の前面上にPt($0.05\text{mg}/\text{cm}^2$)の薄層を形成した。これらの電極とNafion 112膜とで組み立てた燃料電池は反応ガスとして $\text{H}_2\text{-O}_2$ を使用して 0.5V で $1\text{A}/\text{cm}^2$ を示し、操作50日後でも性能の有意な損失はなかった。Gothesfield等はPt含有を $0.15\text{mg}/\text{cm}^2$ まで減少させる方法を記載する。この方法は、PTFE膜シートに有機溶媒、Pt-CおよびNafion溶液から製造したインクを塗布することを含む。

【0016】良好な性能のために、燃料電池電極は適当な形態と触媒の分布を有しなければならない。燃料電池の電極は、ガス浸透のための自由な移動経路を与えしかも電極触媒の全表面積にわたってガス浸透を分布させる多孔性構造が必要である。燃料ガスが電極触媒に対していかに効率的に分布されているかは、電極の効率を決定する本質的なパラメーターである電極中の多孔性に大きく依存する。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、燃料電池およびその他の電気化学的用途のために好ましい化学的および電気的特性をもつガス拡散電極を低廉且つ容易に製造することを提供することである。

【0018】本発明の別の目的は、制御された電極構造、多孔性および孔寸法をもつガス拡散電極を提供することにある。

【0019】本発明の目的は、有機溶媒に溶解するポリエチレンスルホンおよび活性炭のブレンドを使用し、それに続いて、このブレンドを転相の方式で低温でブレンドに対して非溶媒中で多孔性膜として凝固することによる制御された多孔性および孔寸法をもつガス拡散電極を製造する方法を提供することにある。

【0020】本発明のさらに別の目的は、ガス拡散層および触媒層を別々に作るガス拡散電極の製造法を提供することであり、各構造がその機能のために最も適している特性をもてるように構成する。

【0021】本発明のなおさらに別の目的は、一段階転相技術を使用するガス拡散電極の簡易な製造法を提供することである。

【0022】

【課題を解決するための手段】上述したガス拡散電極およびその製造のための目的および基準は本発明の実施により達成できる。一局面では、本発明は燃料電池のための電気触媒ガス拡散電極に関し、この電気触媒ガス拡散電極は、(a)多孔性カーボンマトリックスから製造され、当該マトリックスじゅうをカーボン粒子およびポリエーテルスルホンが分布される異方性ガス拡散層であ

り、この分布は、マトリックスがガスの流れに対して横方向に均質に多孔性となっておりしかもガスの流れ方向に非対称にガスが浸透しうる多孔性であり、ガス拡散層の多孔率がガスの流れ方向に向かって低下するようになり、当該ガス拡散層の厚さは約 $50\mu\text{m}$ ~約 $300\mu\text{m}$ である、そして、(b)触媒カーボン粒子および熱可塑性ポリマーを含有する凝固した「インク」懸濁物から製造された触媒層であり、当該触媒層はガス拡散層の微小多孔率表面を覆い、約 $7\mu\text{m}$ ~約 $50\mu\text{m}$ の厚さであり、そして金属触媒を約 $0.2\text{mg}/\text{cm}^2$ ~約 $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 有する、前記(a)および(b)から構成される。

【0023】別の局面では、本発明は燃料電池のために適したガス拡散電極の製造法に関し、当該方法は、

(a)多孔性カーボンマトリックスから製造される異方性ガス拡散層を調製する工程、ここで、前記多孔性カーボンマトリックスじゅうをカーボン粒子とポリエーテルスルホンとが、当該マトリックスがガスの流れに対して横方向に均質に多孔性となっておりしかもガスの流れの方向に非対称にガスが浸透しうる多孔性であるように分布されており、前記ガス拡散層の多孔率がガスの流れの方向に向かって低下しており、当該ガス拡散層は約 $50\mu\text{m}$ ~約 $300\mu\text{m}$ の厚さであり、当該拡散層を、1)ドクターナイフを用いてカーボン支持体上にポリエーテルスルホンおよびカーボン粒子のための溶媒中に溶解したポリエーテルスルホンとカーボン粒子とのブレンドを流延してカーボン支持体上に一層のフィルムを形成し、ここで、当該ブレンドはカーボン支持体の少なくとも一部中に浸透し、2)ポリエーテルスルホンおよびカーボン粒子に対して非溶媒である凝固液中でフィルムを凝固し、そして3)凝固溶媒を除去することにより調製し、そして

b. 前記ガス拡散層の微小多孔率表面上に、触媒カーボン粒子と熱可塑性ポリマーとを含有する水性インク懸濁物から製造される触媒層を塗装する工程であり、前記懸濁物が $0.5\sim 2\%$ の熱可塑性ポリマーを含み、当該熱可塑性ポリマーがポリエーテルスルホン、ポリ(ビニリデンフルオライド)およびスルホン化ポリスルホンからなる群から選択され、前記触媒層が前記ガス拡散層の微小多孔率表面を被覆し、当該触媒層が約 $7\mu\text{m}$ ~約 $50\mu\text{m}$ の厚さであり且つ金属触媒を約 $0.2\text{mg}/\text{cm}^2$ ~約 $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ を有する。

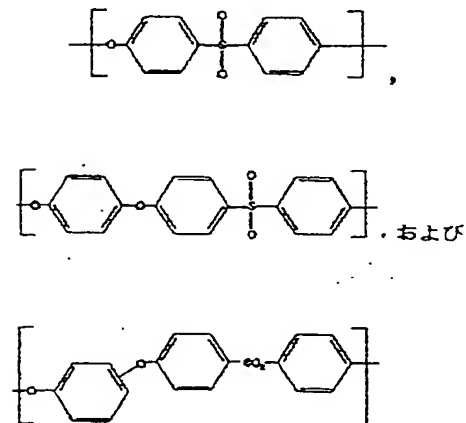
【0024】ポリマー材料は、燃料電池のガス拡散電極において同時に多くの機能を果たす。このポリマー材料は、カーボン触媒と共に保持するためのバインダーとして作用し電極の結合性(integrity)を付与し、且つ疎水性を与える。電極中の白金金属(Pt)触媒は、カーボン、電解質および反応体ガスと同時に互いに接触する場合最も機能する。Ptの利用性を高くし、オーム損失を低くしそしてフラッシングをなくするた

めに、電極マトリックスをこれらの条件に順応するように構成しなければならない。この構造は、イオン通路および電子通路が最小のくねりで短く、同時に、漏れおよび滲出なく触媒が反応体ガスの最大の露出と利用性を有するように製造すべきである。白金は高価な触媒なので、可及的に高い効率で可及的に少ない量で使用されるべきである。したがって、反応体ガスに隣接する電極の表面近くにPtが局在することが電極性能に対して最も有利であることが見いだされた。Baconの二重層モデル構造の電極（英国特許第667, 298号）が広く受け入れられている。この二重層モデル構造は、ガス側に面している側面（side）開口孔の一層および電解質側に面している他の比較的小さな微細孔をもつ非対称異方性構造を有する。前者はガスの移動を促進し、後者は電解質を満たす。したがって、交差（crossover）問題をもたらすさらなるガスの拡散を防ぐ。

【0025】出願人は、廉価な熱可塑性ポリマー、即ち、ポリエーテルスルホン、を、電子マトリックス材料として適切なカーボン粒子とのブレンドを形成するために使用できる。ポリエーテルスルホンは疎水性、高ガラス転移温度をもつ非晶質ポリマーである。それは酸化的及び還元的環境に対して抵抗性である。さらに、低いpHで良好な耐久性および作動能力を有する。ポリエーテルスルホンは、ガス分離（I. Cabasso, "Encyclopedia Polymer Science and Engineering", 第2版, John Wiley & Sons, Inc. 発行、第9巻、第509頁（1987年））および限外透過のための種々の多孔性膜に対して卓越した構成単位を有することが証明されている。本発明にしたがう適切なポリエーテルスルホンの平均分子量は約25,000～約100,000であり、次の反復単位を有するものを含む。

【0026】

【化2】



本発明では、ポリエーテルスルホンとカーボン粒子とを約20:80～約45:65のポリマー対カーボンの重

量比で混合するとき、ポリエーテルスルホンはそれだけでブレンド中のカーボンのための卓越したバインダーとして機能する。結果として、ポリエーテルスルホンは、バインダーおよびガス拡散電極のためのマトリックス構成単位として、より高価なPTFEポリマーの代わりに満足して使用できる。ブレンド中のポリエーテルスルホンポリマーは、高品質な燃料電池用電極を製造するのに必須の特性をもつ電極構造を与える。

【0027】本発明のガス拡散電極は二段階法により製造される。

【0028】第一段階は転相法を使用して、約50μmを超える厚さ、好ましくは約75μmを超え、約300μm未満、好ましくは、約150μm未満の厚さを有する本発明の異方性ガス拡散層を作る。転相法は次の工程を含む。すなわち、1)カーボン支持体またはガラス板上にドクターナイフを用いてポリエーテルスルホン用の溶媒中に溶解したポリエーテルスルホンおよびカーボン粒子のブレンドを流延してカーボン支持体上に一層のフィルムを形成し、2)ポリエーテルスルホンのための非溶媒である凝固液中でフィルムを凝固させ、そして3)フィルムを乾燥させて凝固液を除去する。

【0029】第二段階は、エアブラシを使用してカーボンポリマーガス拡散層上に一層の触媒-カーボンポリマー「インク」を塗布して触媒層を製造することであり、当該触媒「インク」は約7μmを超え、約50μm未満、好ましくは約10μm未満の厚さを有する。インク中におけるカーボン上の金属触媒対ポリマーの重量比は25:75～40:60である。本発明の電極は、ガス拡散層中で多孔率が高く、触媒量がより少なく、そして触媒利用性がより高い。この電極を組み込んだ燃料電池の性能は高い。

【0030】導電性カーボン支持体は、約7μmを超え、好ましくは、約10μmを超え、約35μm未満、好ましくは、25μm未満の厚さの繊維性または多孔性のシートである。適切な導電性カーボン支持体には、カーボン紙、高導電性カーボン布、高導電性カーボンフェルト、カーボンテープ等がある。

【0031】微粒状のカーボンは、例えば、約50～約2000m²/gのB. E. T. 法による表面積を有するカーボンブラックである。適切な微粒状カーボンには活性炭またはカーボンブラック、すなわち、非常に微細に分割した状態のカーボン粉末である。B. E. T. 法により測定すると、本発明に有用な商業的に入手できるカーボンブラック粉末は約50m²/g～約2000m²/gの表面積を有する。このような粉末にはファーネスブラック、ランアブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック、およびサーマルブラック等がある。約200m²/g～約600m²/gのB. E. T表面積を有するファーネスブラックが好ましい。これらの活性炭素材料の粒径は約5ナノメートルから約1000ナノメ

ーター程度までに及ぶことができるが、しかし、平均粒径約300ナノメートルよりも小さいのが好ましい。

【0032】B. E. T法は、表面積を決定するBrunauer-Emmett-Teller法に関する。

【0033】「カーボンブラック」という用語は、Solomonに与えられた米国特許第4,440,167号の明細書に定義されている通りに使用される。

【0034】約50～約300m²/gのB. E. T. 表面積を有する商業的に入手できるカーボンブラックは、所望の場合、蒸気活性化してそれらの表面積を増やし、それにより、最高約600m²/gまでそのB. E. T. 値を増加させることができる。

【0035】カーボンブラックの表面特性は変動できる。これらのカーボンブラックのうちのあるものは、例えば、表面カルボキシル基（およびその他の種類の酸素含有基）またはフッ素含有基のような表面官能価を有する。物理化学的特性および灰分も変動できる。さらに、カーボンブラックをグラフアイト化（それによりカーボンブラック粉末はある程度のグラフアイトの構造特性を獲得する）またはグラフアイト化され次いで表面官能価を回復または増強のための処理ができる。

【0036】商業的に入手できる好適なカーボンブラックには、例えば、BLACK PEARL 2000のようなBLACK PEARLS（商標）、VULCAN（商標、例えば、Vulcan VX-72）、KETJEN BLACK EC300J（ニューヨーク州、Akzo Chemie Americo of Burtの商標）、活性炭、アセチレンブラックC-100、またはそれらの混合物等がある。入手可能なKETJEN BLACK材料は、約900～約1000m²/gに及ぶB. E. T. 表面積を有するオイルファーネスブラックであり、そして、特にEC300Jは950m²/gの表面積を有すると思われる。KETJEN BLACK EC 300Jはメソ相カーボン（mesophase carbon）の大部分を含有し、それ故、長範囲オーダーの領域を有する。これらの領域は、カーボンにカソード用途に重要であるより大きな腐食抵抗性にすることができる。

【0037】Klinedienstに対する米国特許第4,461,814号明細書によると、KETJEN

BLACKオイルファーネスブラックは表面積（900m²/gを超える）およびジブチルフタレート（“DBP”）吸収数の双方が高い。Klinedienstは、ASTM試験D-2414-70によりDBP吸収を決定するとき、吸収数は、好ましくは、100gのカーボンブラック当たり125cm³を超える（例えば、230cm³/100gを超える）べきであり、表面積は250m²/gを超えるべきであり、最適の特性を有するカーボンブラックカソードコレクターを与える。KETJEN BLACKのDBP吸収数はKlined

ienstにより340cm³/100gであると報告されている。アセチレンブラックは、高いDBP吸収数であるが低いB. E. T. 表面積の傾向にある。逆に、Lurgiカーボンブラック（Lurgi UmivettおよびChemotechnik GmbHから入手できる）は非常に高いB. E. T. 表面積であり（1200m²/gを超える）、低いDBP吸収数（100未満）であり得る。「CSX」カーボンブラック（Billierica, MAのCabot Corporationから入手できる）も高いB. E. T. 表面積で高いDBP吸収数であると報告されている。

【0038】ポリエーテルスルホンおよびカーボンブレンドのための適切な溶媒には、N, N-ジメチルホルムアミド（“DMF”）、N, N-ジメチルアセタミド、N-メチルピロリドンおよびジメチルスルホキシドからなる群から選択されるものがある。ポリエーテルスルホンを溶解させるのに必要な溶媒の量は溶媒に依存して変動し得る。例えば、10～20重量%がDMFに溶解する。

【0039】ポリエーテルスルホンおよびカーボン粒子のブレンドのための非溶媒である適切な凝固液は、水、イソプロパノールおよびヘキサンならびに水とイソプロパノールとの混合物からなる群から選択されるものである。

【0040】Vulcan XC-72、アセチレンブラックC-100およびBlack Pearl 2000のような多孔性カーボン材料は、このようなカーボンが燃料電池電極に使用されるときに一般に起こる水フラッディング問題をもたらすことなく、本発明の方法のガス拡散電極を製造するのに使用できる。カーボンをブレンド状態で流延する場合に、ガス電極のフラッディングがもたらされると思われるかかる大量の液体を上記のようなカーボン材料は吸収する。Vulcan XC-72等のような低い表面積をもつカーボンを使用する場合、これらのカーボンはあまり多くの液体を吸収せず、多すぎる液体はフィルムとして流延され得る組成物を生じさせるのに必要である。結論として、このようにして製造した数百マイクロメートルの厚さのフィルムであっても、電極のための活性カーボン材料を十分に含有しない。さらに、チャコールのようなカーボン材料は、高い電気抵抗を有し、しかもそれらの寸法のため、それが形成する高多孔性マトリックスは標準的な燃料電池集成装置が受ける高い圧力、即ち、20psi～100psiの圧力に耐えることができない。したがって、チャコールは燃料電池電極の製造に使用されなかった。

【0041】高振動数の超音波を使用することにより、フラッディング問題が解決でき、しかもこのようなカーボン材料が溶媒中で流延できることが予期しないで見いだされた。したがって、燃料電池用電極の製造に通常用いられる、Vulcan XC-72のようなカーボン材

料による大量の液体の吸収の問題を解決するために、有機溶媒（DMF）およびポリエーテルスルホンカーボン材料と共に処理して超音波装置によりよく混合して懸濁物を得る。高振動数の超音波は、カーボン布支持体上に所望の厚さで流延できるスラリーをもたらす。超音波は、カーボンに流延工程による電極の形成を邪魔するのに足る液体を吸収をさせないと思われる。ポリエーテルスルホン、白金触媒およびカーボン材料の混合物に超音波処理をすると流延工程を邪魔する溶媒を少なくしてより薄い厚さに流延できるスラリーが得られることを見いだした。したがって、本発明は燃料電池電極のために一般的なカーボンを流延できる。

【0042】良好なガス拡散電極の形成は、このガス拡散電極のマトリックス内で均一に反応体ガスが拡散することが必要である。ガスは流体であり、最も抵抗の少ない通路に沿って流れる流体様挙動をする。燃料電池では、反応体ガスは触媒層に向かって流れ、そこで消費される。燃料電池装置、特に電極における一問題は通路の均質性である。もし、電極マトリックスが一領域で密度が高くそして別の領域で密度が低いと、ガス流の殆どは密度の低い領域に向かう。結果として、触媒は十分に利用されない。本発明のガス拡散電極は横方向に均質でしかもガス流の方向に向かって非対称である電極マトリックスを有する。これは、電極に入るとき、ガスが、抵抗性の少ない「開放（open）」であるガス拡散電極の表面より浸透し、ガスが拡散するにしたがって、他表面方向に、電極マトリックスが進行するに連れて密度が高くなり、マトリックスの孔がより小さくなる。したがって、本発明の電極マトリックスは、図1の写真に示されているように2つの非対称表面層をもつ異方性多孔構造を有する。

【0043】Cabasso等の1990年の論文に記載されているように、PVF₂、カーボン材料および白金触媒のような混合物は超音波処理されないで、且つガラス支持体上に溶液として流延されるとき、ガラスがポリマーカーボン混合物と相互作用する方式のために二重密度表面が形成する。驚いたことに、浸透するガスの侵入を容易にする電極の異方性構造を確実にするために、カーボン布またはカーボン紙上に超音波処理したスラリーを流延しなければならぬことが見いだされた。超音波処理したスラリーは、カーボン布上に流延し、それに続いて水中に浸水するとき、異方性構造を確実にする。

【0044】マトリックスにおけるガス拡散および分布は電極の性能にとって重要である。カーボン布上のガス層の予測が鋭意検討された。流延したスラリーが、低温でスラリーのための非溶媒である凝固液中で凝固するとき、より高品質のガス拡散電極および横方向に均質な異方性多孔構造がもたらされることも見いだされた。

【0045】適切な凝固浴温度は室温〜−30℃に及ぶことができる。凝固液が水とアルコールとの混合物を含

むとき、0℃未満で、好ましくは、−20℃より高い温度が使用される。凝固液が水の場合、25℃〜4℃の温度が好ましく使用される。

【0046】流延用スラリーに対して非溶媒である適切な凝固液は、水およびアルコールおよび／または水と無機塩の混合物であって99：1〜1：99の容量比で作られる水溶液である。好ましくは、水が凝固液として使用される。凝固液が混合物であるとき、水とアルコールまたは水と塩との混合物であって90：10〜10：90の容量比のものが好適である。適切なアルコールには、エタノール、イソプロパノールおよびメタノール等がある。適切な塩にはLiCl、LiNO₃およびNaNO₃等がある。

【0047】上述したように、触媒層における適切な熱可塑性ポリマーは、ポリエーテルスルホン、ポリ（ビニリデンフルオライド）およびスルホン化ポリスルホンからなる群から選択されるものである。触媒層のための熱可塑性ポリマーとして、スルホン化ポリエーテルスルホンおよびスルホン化ポリ（フエニレンオキシド）も適切であると思われる。

【0048】

【実施例】次の実施例は本発明の例証であるが、それが本発明を制限するものと解釈すべきでない。

（実施例1）高表面積（DP-5，200；200 m²）カーボンブラック（Cabot，Inc. からVulcan VX-72Rとして市販）およびポリエーテルスルホンを使用して湿潤転相法によりガス拡散電極を製造した。カーボンブラックをポリエーテルスルホンおよびN，N-ジメチルホルムアミドの12〜15wt %溶液中に分散させて懸濁液を形成した。この懸濁液を、スラリーを形成する超音波処理装置を使用して10分間よく混合した。ドクターブレードナイフを使用して、得られたスラリーを0.015"厚さの疎水性、カーボン布支持体（ZoltekからPanex PWB-3として市販）上に0.50μmの厚さの一層のフィルムが支持体上に形成するまで流延した。スラリーが少なくとも部分的に布を浸透するのを確実にするために流延している間注意を払った。次いで、このフィルムを脱イオン水浴中に浸水させフィルムを凝固させた。凝固したフィルムを脱イオン水で非常によく洗い、乾燥箱中に入れて少なくとも24時間乾燥させた。乾燥したフィルムはガス拡散電極のガス拡散層を形成し、これは表面に小さな孔を有する（TEM写真を参照）。次いで、電極のガス拡散層を250℃で1時間加熱した。

【0049】触媒層水性「インク」懸濁物を次のようにして調製した。すなわち、0.06gのポリビニリデンフルオライド（PVF₂）を4gの2-プロパノールおよび6gの水中で超音波装置により懸濁させた。次いで、0.05gの非イオン性界面活性剤（トリトンX-100）およびVulcan VX-72カーボン

ラック上の0.3gの20wt%PtをPFV₂コロイド溶液に加えた。この混合物を、超音波装置により再度混合し、最終「インク」懸濁物を形成した。次いで、アート用エアブラシを使用して、ガス拡散電極の表面にこの「インク」を平均に塗布した。塗布手順は、7.0gの「インク」懸濁物を88cm²のガス拡散層に塗布することからなる。得られた電極は、図2に例証されているように、20μmの厚さの触媒層で0.35mg/cm²の白金を有した。白金粒子の寸法は20Å~40Åの範囲内である。次いで、電極を少なくとも2時間300℃加熱した。

【0050】このような方法で製造したガス拡散電極をH₂/O₂燃料電池で評価した。この電極の触媒側を0.5wt%のプロトン化117Nafion溶液を用いてはけ塗りし、そして熱圧縮してNafion112またはNafion117膜にした。1.0Vのオープンセル電圧(open cell voltage)を測定した。図3は、実施例1にしたがって製造したガス拡散電極およびNafion112膜を使用した燃料電池の分極曲線を示す。図4は、実施例1の電極とNafion112膜を異なる反応体圧力において使用する燃料電池電極の分極曲線を示す。0.5Vにおいて、1A/cm²電流を引き出すことができ、この電極の良好な性能を示す。

(実施例2) ガス拡散層を乾燥転相により製造した以外、実施例1の方法を繰り返した。ポリエーテルスルホンおよびアセチレンブラックC-100カーボンをDMFに溶解し、ペーストを形成した。このペーストをカーボン布支持体上に流延し、次いで、空気中で乾燥して溶媒を完全に蒸発させ、流延フィルム層を形成した。次いで、このフィルムを室温で2本ローラーを通過させ、電極のガス拡散層を製造した。この電極およびNafion112膜を用いて製造した燃料電池は、1.0Vのオープンセル電圧を有し、0.5Vにおいて、電流密度は800mA/cm²であった。

(実施例3) 水およびDMFの混合物を凝固溶媒として使用してガス拡散層を製造した以外は、実施例1の方法を繰り返した。スルホン化ポリスルホンを、触媒層「インク」懸濁物中のポリマーとしてPVF₂の代わりに使用した。この電極およびNafion112膜を使用して製造した燃料電池は約35%のより高い白金触媒の利用率であった。0.5Vにおいて、燃料電池について2A/cm²の電流密度を測定した。

(実施例4) 活性炭上の白金0.5g(10wt%Pt, Fluka Chemical, Inc.)を1.6gのDMFとDMF中の1.6gの15wt%PESF溶液との混合物中に超音波装置により懸濁させた。次いで、この懸濁物をカーボン布支持体上にドクターナイ

フを使用して流延し一層のフィルムを形成した。このフィルムを脱イオン水浴に30秒間浸水させてフィルムを凝固させた。次いで、凝固したフィルムを水浴から取り出し、非常によく洗浄し、乾燥箱中に入れて24時間乾燥させた。触媒層の白金含有は0.5mg/cm²であった。形成したガス拡散電極の厚さは約150μmであった。このガス拡散電極とNafion117膜を使用して製造した燃料電池は0.69Ω/cm²の過抵抗(overresistance)および110mV/ディケード(decade)のTafel勾配を有した。最大電流密度は800mA/cm²であった。

(実施例5) 高度に疎水性で、60m²/gの低い表面積のカーボンブラック(5~20%範囲)、アセチレンブラックC-100(Chevron Chemical Co.)の添加以外、実施例4の方法を繰り返した。この実施例で触媒層中の白金の表面濃度は0.1mg/cm²であった。第2カーボンの量が0から10%に増加したとき、最大電流密度は800mA/cm²から1A/cm²に増加した。

(実施例6) ポリ(ビニルピロリドン)PVPをガス拡散層の多孔率を制御し、必要な開放孔構造を得るために孔フィルターとして使用した以外、実施例4の方法を繰り返した。ガス拡散層を流延する前にPVPをポリマー溶液と混合した。続いて、PVPを水で3日間電極を濯ぐことにより除いた。このガス拡散電極とNafion117膜を用いて製造した燃料電池の全セル電圧(overall cell voltage)は約200mVに増加した。

【図面の簡単な説明】

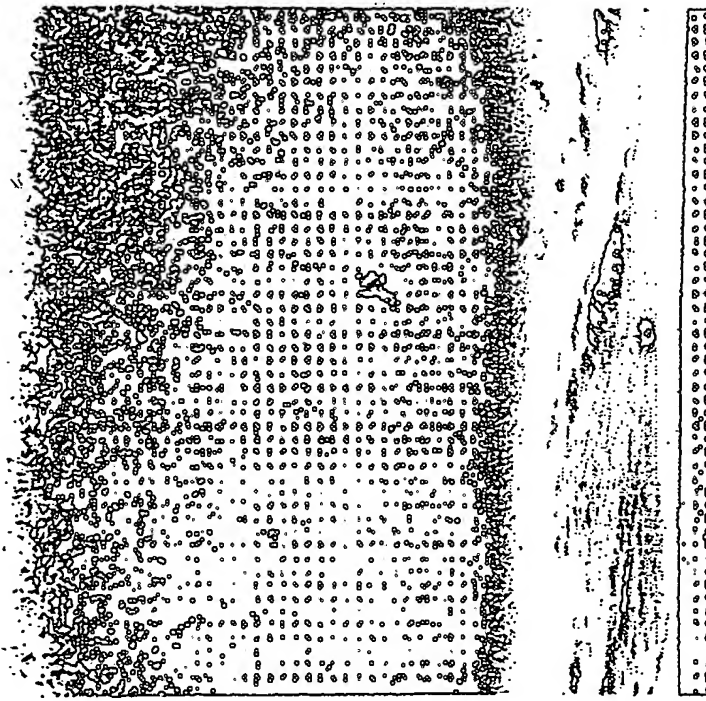
【図1】 図1は、本発明のPESF-カーボン拡散電極の断面を現す走査電子顕微鏡(SEM)写真である。Aは200倍でありBは500倍である。

【図2】 図2は、本発明のPESF-カーボン拡散電極の断面を現す400倍の走査電子顕微鏡写真である。aは二次イメージであり、bはpt x線マップである。

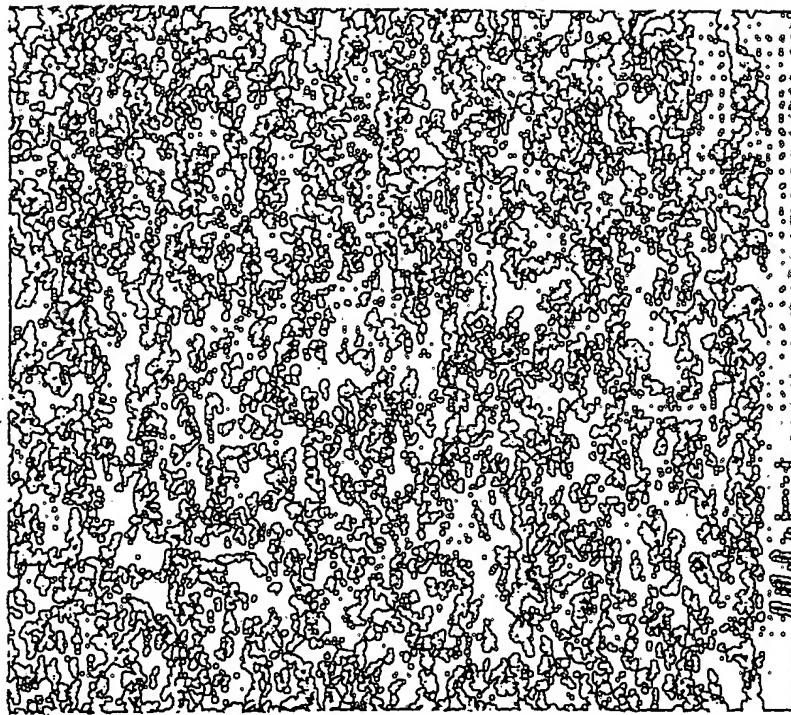
【図3】 図3は、80℃、300psigにおける実施例1に記載した通りに製造したガス拡散電極とNafion112膜を含有する本発明の燃料電池集成装置についてのセル電位(セル電圧(V))対電流密度(A/cm²)のグラフである。

【図4】 図4は、種々の水素-酸素ガス圧：(○)10psig；(○)；および(▽)30psigにおける実施例1に記載した通りに製造したガス拡散電極とNafion112膜を含有する本発明の燃料電池集成装置についてのセル電位(セル電圧(V))対電流密度(A/cm²)のグラフである。

図面代用写真



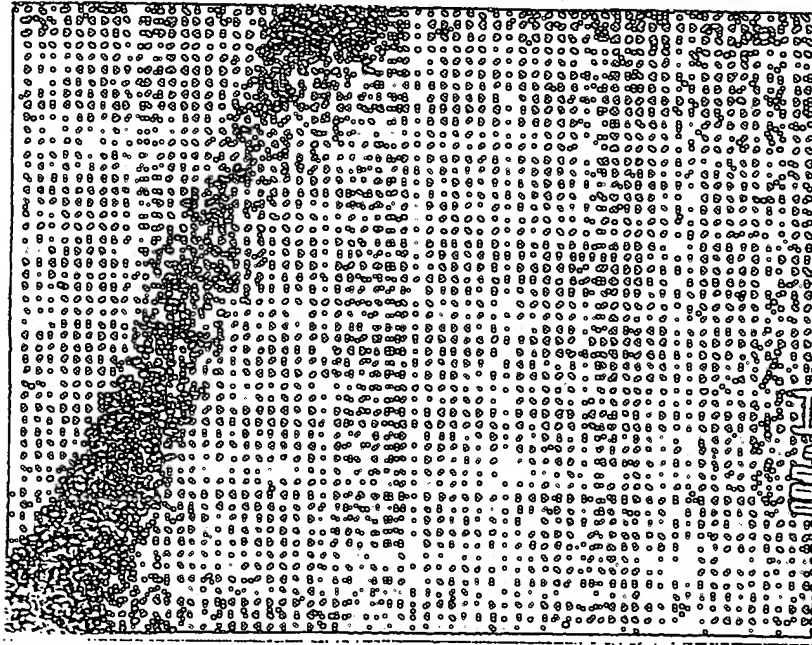
(B)



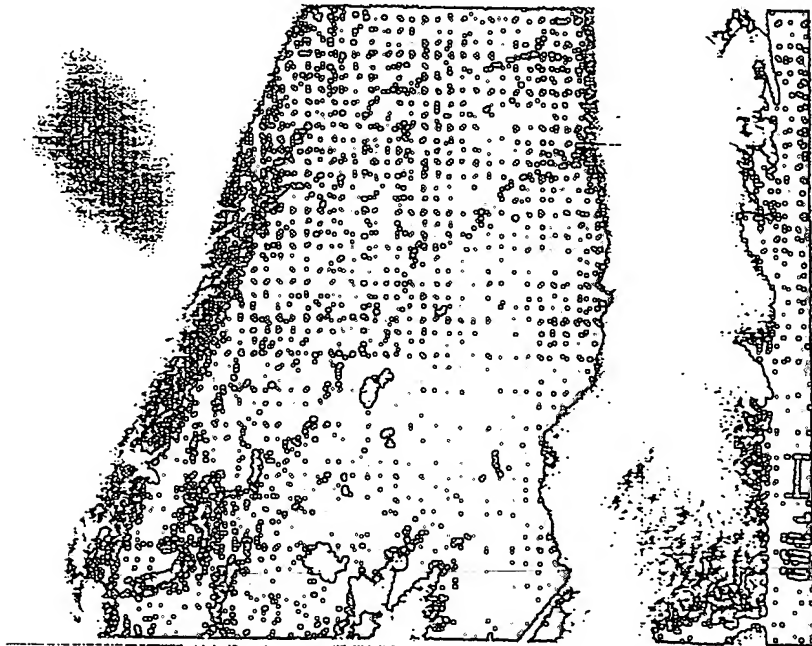
(A)

【図2】

図面代用写真

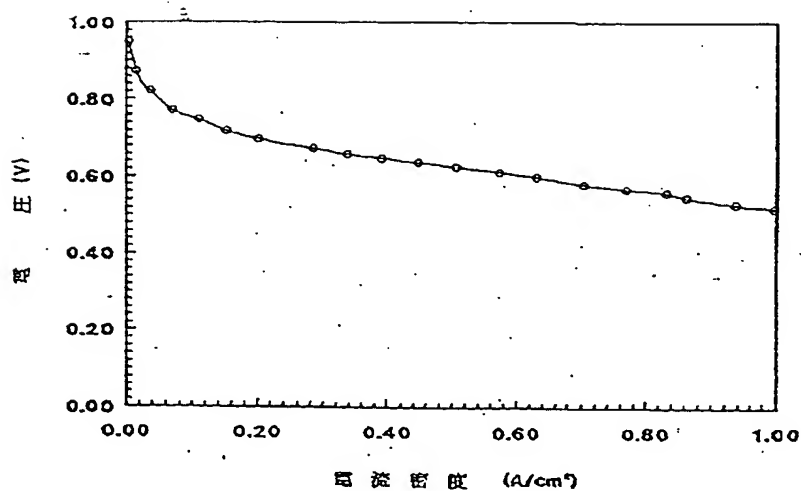


(B)

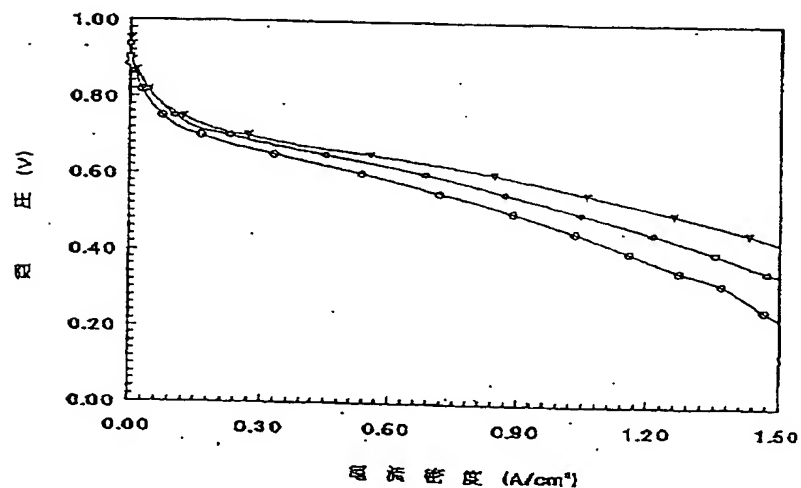


(A)

【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 イスラエル・カバツ
アメリカ合衆国ニューヨーク州13210, シ
ラキウス, バッキンガム・アベニュー
131

(72)発明者 ユーシン・ユアン
アメリカ合衆国ニューヨーク州13210, シ
ラキウス, バッキンガム・アベニュー
131

(72)発明者 シャオ・スー
アメリカ合衆国カリフォルニア州94555,
フレモント, モンタギュー・アベニュー
4862